



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

The application of:

Youichi TEI et al.

Appl. No.: 10/706,987

Confirmation No.: 7491

Filed: November 14, 2003

For: Thermoplastic Allyloxymethylstyrene-  
Based Resin

Art Unit: 1714

Examiner: To Be Assigned

Atty. Docket No.: 32307-192751

Customer No. 26694

PATENT TRADEMARK OFFICE

**Submission of Certified Copy of Priority Document**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA. 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Application No. 2002-331197 filed on November 14, 2002 in Japan, the priority of which is claimed in the present application under the provisions of 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Date: April 8, 2004

Michael A. Sartori, Ph.D.

Registration No. 41,289

VENABLE LLP

P.O. Box 34385

Washington, D.C. 20043-9998

Telephone: (202) 344-4000

Telefax: (202) 344-8300



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01459

【提出日】 平成14年11月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 12/00

【発明の名称】 熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 福井県福井市文京3丁目9番1号 福井大学内

    【氏名】 小平 俊之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

    【氏名】 鄭 用一

【特許出願人】

    【識別番号】 000005234

    【氏名又は名称】 富士電機株式会社

【特許出願人】

    【住所又は居所】 福井県福井市文京3丁目9番1号 福井大学内

    【氏名又は名称】 小平 俊之

【代理人】

    【識別番号】 100077481

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 谷 義一

【選任した代理人】

    【識別番号】 100088915

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 阿部 和夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106998

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 傳一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707403

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂

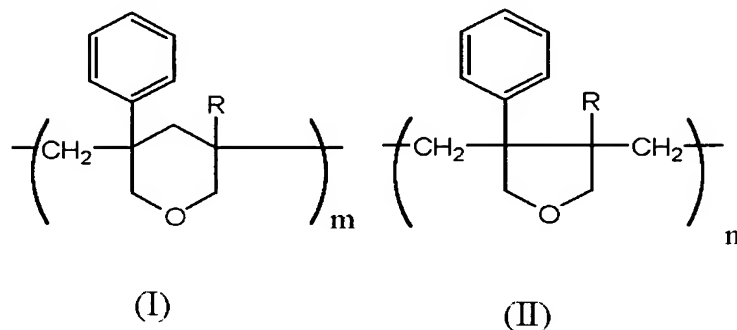
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (I) および (II) の構造単位を繰り返し単位として含む熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂であって、

式中、R は水素または炭化水素基であり、m および n は、0 または 1 以上の整数であり、但し、m と n は同時に 0 となることはない

ことを特徴とする熱可塑性樹脂。

【化 1】

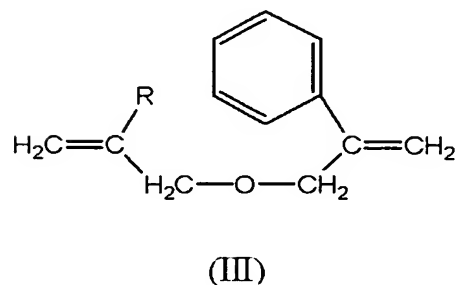


【請求項 2】 R がフェニルであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 3】 R が水素であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 4】 式 (III) の構造を有するモノマー：

【化 2】



〔式中、R は水素または炭化水素基である〕を重合させて得られることを特徴とする熱可塑性樹脂。

【請求項 5】 R がフェニルであることを特徴とする請求項 4 に記載の熱可

塑性樹脂。

【請求項 6】 R が水素であることを特徴とする請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 7】 環化率が 90% 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 8】 環化率が 80% 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 9】 ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 180℃ 以上 270℃ 未満であることを特徴とする請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 10】 ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 100℃ 以上 125℃ 未満であることを特徴とする請求項 6 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 11】 加熱分解点が 350℃ 以上であることを特徴とする請求項 4 から 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 12】 水分含有率が 0.01% 未満であることを特徴とする請求項 4 から 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、アリロキシメチルスチレン系樹脂に関し、詳しくは耐熱性、耐湿性、成形性に優れた、フェニルアリロキシメチルスチレン単量体およびアリロキシメチルスチレン単量体に由来する繰返し構造単位からなるフェニルアリロキシメチルスチレン樹脂およびアリロキシメチルスチレン樹脂並びにその製造法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

熱可塑性樹脂は電気・電子部品材料や医療用材料などをはじめとして広い範囲で成形材料として使用されている。しかし技術の進歩により、製品の高性能化や高信頼性等の要求性能もより高いものになり、それに従って、より耐熱性や耐湿性が高い熱可塑性樹脂の存在が望まれている。

## 【0003】

従来、光学用や記録媒体用高分子材料としては、ポリメタクリレート樹脂（P MMA）を用いたものや、ポリカーボネート樹脂（P C）を用いたもの（例えば、特許文献1参照）が知られている。しかし、ポリメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂は透明性に優れているが、耐熱性や耐湿性等の点で問題がある。

## 【0004】

近年、これらの欠点を改良した高分子材料としてノルボルネン系ポリオレフィン樹脂（例えば、特許文献2、3、4参照）があり、P MMAやP Cと比較し耐熱性や耐湿性の点で比較的優れた特性を有している。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開 2000-153535号公報

## 【0006】

## 【特許文献2】

特開平 7-153060号公報

## 【0007】

## 【特許文献3】

特開平 7-210855号公報

## 【0008】

## 【特許文献4】

特開平 9-85743号公報

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、近年の益々の高性能化・高信頼性化が求められる要求性能の高度化に対し、既存の高分子材料では未だ不十分である。

## 【0010】

従って本発明の目的は、より耐熱安定性が高く且つ吸湿性の低い高性能な高分子材料を提供することである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するためには、適正な分子構造と適正な物性を保持した高分子材料を用い、且つ適正な成形条件で得られた成形品を用いることで達成可能である。ここで適正な構造とは、環状構造のような三次元立体化学構造の剛直な構造であり、適正な物性とは、機械的強度特性と密接に関連する高ガラス転移点（高  $T_g$ ）、高流動成形を可能にする高耐熱安定性（熱分解温度が高い）、さらに吸湿による膨潤や変形・変質が少ない低吸湿性をいう。また適正な成形条件とは、成形品の残留応力の発生を抑制し高表面精度を保持できる高流動成形条件をいう。

## 【0012】

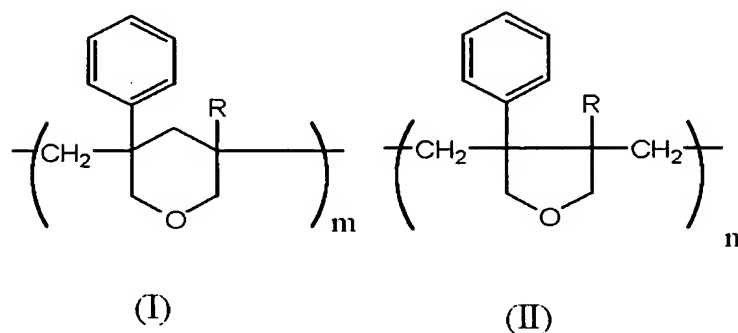
より具体的には、上記物性を兼ね備えた全く新規な高分子材料である熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂を用いることにより、高い樹脂溶融温度が得られ、金型温度が高い成形を可能にせしめ、課題を解決することが可能である。

## 【0013】

すなわち、本発明の第1の態様は、式（I）および（II）の構造単位を繰り返し単位として含む熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂であって、式中、Rは水素または炭化水素基であり、mおよびnは、0または1以上の整数であり、但し、mとnは同時に0となることはないことを特徴とする。

## 【0014】

## 【化3】



## 【0015】

本発明の第2の態様は、前記熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂において、式（I）および（II）中、Rがフェニルであることを特徴とする。



## 【0016】

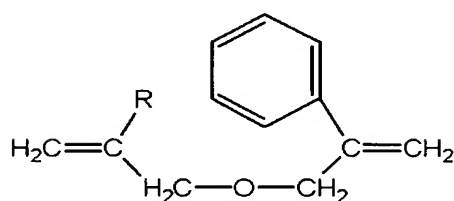
本発明の第3の態様は、前記熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂において、式(I)および(II)中、Rが水素であることを特徴とする。

## 【0017】

本発明の第4の態様は、熱可塑性樹脂であって、式(III)の構造を有するモノマー：

## 【0018】

## 【化4】



## (III)

## 【0019】

[式中、Rは水素または炭化水素基である]を重合させて得られることを特徴とする。

## 【0020】

本発明の第5の態様は、前記熱可塑性樹脂において、式(III)中、Rがフェニルであることを特徴とする。

## 【0021】

本発明の第6の態様は、前記熱可塑性樹脂において、式(III)中、Rが水素であることを特徴とする。

## 【0022】

本発明の第7の態様は、前記熱可塑性樹脂において、式(III)中、Rがフェニルの場合、環化率が90%以上であることを特徴とする。

## 【0023】

本発明の第8の態様は、前記熱可塑性樹脂において、式(III)中、Rが水素の場合、環化率が80%以上であることを特徴とする。

## 【0024】

本発明の第 9 の態様は、前記熱可塑性樹脂において、式 (I I I) 中、R がフェニルの場合、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 180℃以上 270℃未満であることを特徴とする。

【0025】

本発明の第 10 の態様は、前記熱可塑性樹脂において、式 (I I I) 中、R が水素の場合、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 100℃以上 125℃未満であることを特徴とする。

【0026】

本発明の第 11 の態様は、前記熱可塑性樹脂において、加熱分解点が 350℃以上であることを特徴とする。

【0027】

本発明の第 12 の態様は、前記熱可塑性樹脂において、水分含有率が 0.01%未満であることを特徴とする。

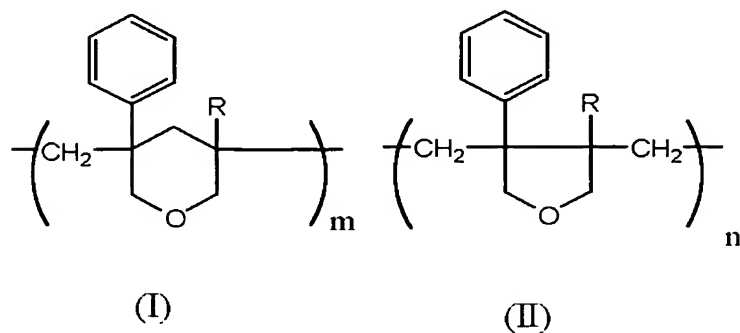
【0028】

【発明の実施の形態】

本明細書において用いる「アリロキシメチルスチレン系樹脂」とは、式 (I) および (I I) の構造単位を繰り返し単位として含む熱可塑性樹脂であって、式中、R は水素または炭化水素基であり、m および n は、0 または 1 以上の整数であり、但し、m と n は同時に 0 となることはない熱可塑性樹脂をいう。

【0029】

【化 5】



【0030】

R の炭化水素基の例示としては、メチル、エチルなどのアルキル基、シクロプ

ロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基、ピリジル、フリルなどの芳香族複素環基などが挙げられるがこれらに限定されない。

【0031】

好ましくは、Rは水素またはフェニルである。

【0032】

ここで、本発明の効果を奏するものであれば、式(I)および(II)中のフェニル基は任意に置換されていても良く、置換基の例としては、メチル、エチルなどの低級アルキル基などを挙げることができる。

【0033】

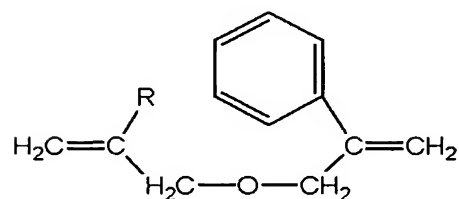
次に、熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の合成方法の概要について説明する。

【0034】

本発明の熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂は、式(III)の構造を有するモノマー:

【0035】

【化6】



(III)

【0036】

[式中、Rは水素または炭化水素基である]を重合させて得られる。

【0037】

Rの炭化水素基の例示としては、メチル、エチルなどのアルキル基、シクロブピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基、ピリジル、フリルなどの芳香族複素環基などが挙げられるがこれらに限定されない。

## 【0038】

好ましくは、Rは水素またはフェニルである。

## 【0039】

ここで、本発明の効果を奏するものであれば、式 (I I I) 中のフェニル基は任意に置換されていても良く、置換基の例としては、メチル、エチルなどの低級アルキル基などを挙げることができる。

## 【0040】

以下に具体例としてフェニルアリロキシメチルスチレン樹脂およびアリロキシメチルスチレン樹脂の合成方法について概説する。

## 【0041】

フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂の合成方法として、フェニルアリロキシメチルスチレンモノマーを合成し、該モノマーを重合させて合成する方法について説明する。

## 【0042】

フェニルアリロキシメチルスチレンモノマーは、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルスチレン 2 重量部と  $\alpha$ -ブロモメチルスチレン 1 重量部に、例えば相間移動触媒としてテトラノルマルブチルアンモニウムブロマイドを混合し、塩基性下一定温度で 50 時間以上反応させることで得ることができる。ここで得られた生成物からフェニルアリロキシメチルスチレンモノマーを分離精製する。

## 【0043】

続いて、重合管に上記方法により得られた所定量のフェニルアリロキシメチルスチレンモノマーと例えば 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルやクメンヒドロペルオキシド等の重合開始剤を混合し、窒素雰囲気下で封管後あるいは凍結-脱気-融解の操作を所定回数繰り返す、真空下で封管後、所定温度で数時間静置して重合を行い、その後急冷することで熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂を得る。

## 【0044】

次に、アリロキシメチルスチレン樹脂の合成方法として、アリロキシメチルスチレンモノマーを合成し、該モノマーを重合させて合成する方法について説明す

る。

#### 【0045】

アリロキシメチルスチレンモノマーは、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルスチレン 1 重量部と臭化アリル 10 重量部に、例えば相間移動触媒としてテトラノルマルブチルアンモニウムブロマイド 0.5 重量部を混合し、塩基性下一定温度で 50 時間以上反応させることで得ることができる。ここで得られた生成物からアリロキシメチルスチレンモノマーを分離精製する。

#### 【0046】

続いて、重合管に上記方法により得られた所定量のアリロキシメチルスチレンモノマーと例えば 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルやクメンヒドロペルオキシド等の重合開始剤を混合し、窒素雰囲気下で封管後あるいは凍結-脱気-融解の操作を所定時間数回繰り返し、真空下で封管後、所定温度で数時間静置して重合を行い、その後急冷することで熱可塑性アリロキシメチルスチレン樹脂を得る。

#### 【0047】

相間移動触媒としては、上記のテトラノルマルブチルアンモニウムブロマイドの他に、テトラノルマルブチルアンモニウムクロライド、クラウンエーテル+KCl、クラウンエーテル+KBr 等があげられるが、これらに限定されない。

#### 【0048】

重合開始剤としては、上記の 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルの他に、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 3-ジメチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルヘキサニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルヘプタンニトリル、2, 2'-アゾビス-2-シクロプロピルプロピオニトリル、2, 2'-アゾビス-2-シクロペンチルプロピオニトリル、2, 2'-アゾビス-2-ベンジルプロピオニトリル、2, 2'-アゾビス-2-(4-ニトロベンジル)プロピオニトリル、2, 2'-アゾビス-2-シクロブチルプロピオニトリル、2, 2'-アゾビス

ー2-シクロヘキシルプロピオニトリル、2, 2'-アゾビス-2-(4-クロロベンジル)プロピオニトリル、2, 2'-アゾビス-2-エチル-3-メチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-イソプロピル-3-メチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-イソブチル-4-メチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロブタンニトリル、2, 2'-アゾビス-2-カルボメトキシプロピオニトリル、2, 2'-アゾビス-2-カルボエトキシプロピオニトリル等のアゾ化合物や上記のクメンヒドロペルオキシドの他に、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ビス-(1-オキシシクロヘキシル)ペルオキシド、アセチルペルオキシド、カプリルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p, p'-ジクロルー過酸化ベンゾイル、(2, 4, 2', 4'-テトラクロル)-過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-アミルペルオキシド、*t*-ブチル-クミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシド)-ヘキサン、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジヒドロペルオキシド-ヘキサン、*t*-ブチルペルアセテート、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチルペルピバレート、*t*-ブチルペルベンゾエート、ジ-*t*-ブチルペルフタレート、2, 5-ジメチル(2, 5-ベンゾイルペルオキシ)-ヘキサン、*t*-ブチルペルマレエート、*i*-プロピルペルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-*i*-プロピルカーボネート、コハク酸ペルオキシド等の過酸化物が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0049】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の環化率は重合開始剤の種類や添加量、さらに重合温度や重合時間によって制御可能であるが、熱可塑性樹脂としての所定のガラス転移点( $T_g$ )や耐熱安定性を保持するためには、得られた熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂の環化率は90%以上が必要であり、さらに望ましくは99%以上であることが必要であり、また熱可塑性アリロキシメチルスチレン樹脂の環化率は80%以上が必要であり、さらに望ましくは8

8%以上が必要である。

#### 【0050】

環化率はNMR（核磁気共鳴分析）測定で得られるポリマーの環状フェニルアリロキシメチルスチレンユニットもしくは環状アリロキシメチルスチレンユニットとペンダントオレフィン構造の比によって求められる。

#### 【0051】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の環化率が低いと、ポリマーの繰返しユニット中に環化されていないペンダントオレフィン構造単位を多く含むことになり、その結果、分子量の低分子化と同様に、熱可塑性樹脂としてのガラス転移点（ $T_g$ ）や耐熱安定性が低下し、射出成形された成形品としての機械強度や耐熱安定性、形状安定性さらには所定の表面精度が得られないという不具合が発生する。

#### 【0052】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）は、熱機械分析（TMA）や示差熱分析（DSC）によって得られるが、例えばDSCでは昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で、 $-50^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  までの温度範囲で測定される。

#### 【0053】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）は分子量や環化率等によって変化するが、環化率80%以上の場合に  $T_g 100^\circ\text{C}$  以上である。具体的には、環化率が90%以上に制御された熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂においては、 $180^\circ\text{C} < T_g < 270^\circ\text{C}$  であり、好ましくは  $200^\circ\text{C} < T_g < 270^\circ\text{C}$  であり、環化率が88%以上に制御された熱可塑性アリロキシメチルスチレン樹脂においては、 $T_g 100^\circ\text{C}$  以上であり、この範囲のガラス転移点を保持した熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂並びにアリロキシメチルスチレン樹脂を射出成形して得られた成形品は、十分な機械強度や耐熱安定性、形状安定さらには所定の表面精度を保持することが出来る。

#### 【0054】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の分子量（ $M_n$ ）は、好ましくは1500～30000、より好ましくは、2000～25000、さらにより好ま

しくは3000~20000である。

#### 【0055】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の耐熱安定性は、熱重量分析 (TG) によって得られるが、測定装置として熱重量分析装置 (セイコーインスツルメント (株) 製「TG/DTA220」) を用い、試料量  $5\text{ mg} \pm 0.5$ 、 $\text{N}_2$  流量  $200\text{ ml/分}$ 、測定温度  $30 \sim 600^\circ\text{C}$ 、昇温速度  $10^\circ\text{C/分}$  で測定する  $0.5\%$  熱重量減温度を加熱分解点として求める。

#### 【0056】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の加熱分解点も前述の環化率等によって変化するが、 $350^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい。具体的には、環化率が  $90\%$  以上に制御された熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂においては加熱分解点が  $360^\circ\text{C}$  以上であり、環化率が  $88\%$  以上に制御された熱可塑性アリロキシメチルスチレン樹脂においては加熱分解点が  $350^\circ\text{C}$  以上であり、射出成形時の高温溶融下でも耐熱安定性に劣る低分子量成分の変質が発生せず、その結果、射出成形後の成形品の表面に数  $\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$  サイズの欠陥も発生せず、十分な表面精度を保持することが出来る。

#### 【0057】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の水分含有量は、カールフィッシャー分析または昇温脱離質量分析 (TDS) 等によって得られるが、例えば昇温脱離質量分析では昇温速度  $5^\circ\text{C/min}$  で真空下  $30^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  の樹脂溶融下で発生する  $\text{H}_2\text{O}$  ガス ( $M/Z = 18$ ) を四重極質量分析計で測定することにより求めることが出来る。

#### 【0058】

熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の水分含有量は、主に当該樹脂の化学構造に由来する要因が大きく、構造ユニット中に極性官能基が無く且つ環状フェニルアリロキシメチルスチレン構造並びに環状アリロキシメチルスチレン構造のような立体的構造が重合されてなる低吸湿温度に起因するものであり、上述の環化率や熱分解温度に構造・組成・物性が制御された熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂並びにアリロキシメチルスチレン樹脂においては水分含有



量 0.01%以下を保持することが出来る。その結果、射出成形で得られた成形品において、例えば高温・高湿下に放置する耐環境安定性試験で吸湿に伴う形状変化や高温高湿条件から低温低湿条件へ移す結露試験で成形品表面に欠陥発生の認められない、耐環境信頼性の高い成形品を得ることができる。

#### 【0059】

本発明の熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂は、射出成形、押し出し成形、インフレーション成形、ブロー成形、インジェクションブロー成形、プレス成形、回転成形、切削成形、真空成形、圧延成形、キャスト成形、カレンダー加工等の周知の成形方法により成形加工することができる。

#### 【0060】

また本発明の熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂の成形加工にあたっては、成形性、帯電性、熔融流動性、機械的強度、柔軟性、耐衝撃性、コート剤の密着性、耐候性、耐湿性、遮光性、難燃性、耐クリープ性、表面硬度、熱膨張性、弾性等の物性を改良する目的でフェノール系やリン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系やヒンダートアミン系などの紫外線安定剤、アミン系などの帯電防止剤、脂肪族アルコールのエステルなどの滑剤、フタル酸エステル系などの可塑剤、色素、顔料、難燃剤、スリッピング剤等の添加剤、シリカ、アルミナ、タルク、水酸化アルミニウム、カーボン、無定形炭素、グラファイト、炭酸カルシウム等の微粒子状充填剤；ガラスファイバー、カーボン繊維、ボロン繊維、炭化珪素繊維、アスベスト繊維、チタン酸カリウム結晶微細繊維、石英繊維、金属繊維、カーボンファイブリル、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、フッ素樹脂繊維、綿繊維、セルロース繊維、珪素繊維などの繊維状充填剤等を配合しても良い。

#### 【0061】

また、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂などを混合して用いることもでき、例としてはノルボルネン系ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂などを混合することもできる。

#### 【0062】

本発明の熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂は、光・磁気メディア基板材料をはじめとして各種成形品として広範な分野において有用である。例えば、

光ディスク、情報ディスク、磁気ディスク、ハードディスク、光カード、電子写真感光体、等の電気電子部品、光学レンズ、メガネレンズ、プリズム、光学ミラー、光ファイバー、ビームスプリッター、液晶表示素子基板、導光板、偏光フィルム、位相差フィルム、OHPフィルム、光拡散板、発光素子封入型光拡散板、液晶用バックライト、蛍光灯用管材等の光学部品；薬液容器、バイアル、アンプル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、固体薬品容器、点眼薬容器、像映剤容器、プレススルーパッケージ等の液体または固体の薬剤容器、血液検査用サンプリング容器、検査用セル、採血管、検体容器等のサンプル容器、注射器、医療器具の滅菌容器、ビーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管、コンタクトレンズケース、輸液チューブ、配管、継ぎ手、バルブ等の医療用器具、義歯床、人工心臓、逆流防止弁、人造歯根等の人工臓器やその部品等の医療用器材；ウエハーキャリアー、ハードディスクキャリアー、情報ディスク基板用キャリアー、液晶基板用キャリアー、磁気ディスクキャリアー、ICトレイ、ICキャリアテープ、セパレーションフィルム、シッパー、タンク、超純水用配管、パイプ、チューブ、バルブ、流量計、フィルター、ポンプ、サンプリング容器、レジスト容器、レジスト容器用内袋等の電子部品処理用器材；電線被覆材、電子機器・複写器・コンピューター・プリンター等のOA機器部品、計器類、レーダー、アンテナ、照明器具用ランプシェード用の一般絶縁体；プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント基板、高周波回路基板等の電気部品；導伝性フィルム用基材；トランジスタ・IC・LSI・LED・光拡散板やレンズを一体成形したLED等の封止材；モーター・コンデンサー・スイッチ・センサー等の電気部品用封止材；テレビ、ビデオ、ビデオカメラ、カメラ等のハウジング材；下水用配管、水道配管、パイプ、壁材、床材、天井材等の建築部材などが挙げられる。

### 【0063】

#### 【実施例】

以下実施例に沿って、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものでなく、本発明の範囲内において種々の変更が当業者にとって可能であることは容易に理解される。

### 【0064】

**実施例 1 (フェニルアリロキシメチルスチレンモノマーの合成)**

$\alpha$ -ブロモメチルスチレンを 193 g (1 mol)、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルスチレンを 262 g (2 mol)、ジクロロメタン 1000 ml、テトラノルマルブチルアンモニウムプロマイド 15 g を混合し氷浴で冷却しながら、そこに水酸化ナトリウム 140 g (3.5 mol) を水 1000 ml に溶かしたものを滴下し、活発に攪拌しながら 50 時間反応させた後、水層をジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタンを取り除き、140℃ 0.4 mmHg 減圧蒸留により 100 g の生成物 A を得た。得られた生成物は混合物であるため、ヘキサン/ジクロロメタン展開液を用いてカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、フェニルアリロキシメチルスチレンモノマーを得た。

**【0065】****実施例 2 (フェニルアリロキシメチルスチレンポリマー 1 の合成)**

パイレックス (登録商標) ガラス製の重合管に実施例 1 で得たフェニルアリロキシメチルスチレンモノマー 100 ml と重合開始剤 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.006 mol を取り、窒素雰囲気下で封管後あるいは凍結-脱気-溶解の操作を 30 分、40 分、50 分の 3 回行い、真空下で封管後、恒温槽で 60℃ 24 時間静置して重合を行い、重合の停止は重合管を氷で急冷した。その後沈殿剤のメタノールに投入し、白色粉末状のポリマーを得た。沈殿したポリマーをガラスフィルターで濾別し、メタノールを除去し、真空乾燥機で 48 時間以上乾燥してフェニルアリロキシメチルスチレンポリマー 1 を得た。得られたポリマーの H-NMR スペクトルで検出されるフェニルプロトンの吸収強度とペンダントオレフィンの吸収強度の比より環化率は 90% であった。また、DSC 分析から求めたガラス転移点 (T<sub>g</sub>) は 220℃ であり、TG 分析より求めた加熱分解点は 360℃ であった。さらに TDS 分析より本ポリマーの含有水分量は 0.008% であった。数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は 14000 であった。

**【0066】****実施例 3 (フェニルアリロキシメチルスチレンポリマー 2 の合成)**

フェニルアリロキシメチルスチレンモノマー 100 ml と重合開始剤としてク

メンヒドロペルオキシド (CHP) 0.006 mol を取り、重合温度と重合時間を 120℃ 24 時間とする以外は実施例 2 と同様にし、フェニルアリロキシメチルスチレンポリマー 2 を得た。得られたポリマーの H-NMR スペクトルから得られた環化率は 96% であった。また、DSC 分析から求めたガラス転移点 ( $T_g$ ) は 250℃ であり、TG 分析より求めた加熱分解点は 380℃ であった。さらに TDS 分析より本ポリマーの含有水分量は 0.008% であった。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 18100 であった。

#### 【0067】

##### 実施例 4 (フェニルアリロキシメチルスチレンポリマー 3 の合成)

フェニルアリロキシメチルスチレンモノマー 100 ml と重合開始剤としてクメンヒドロペルオキシド (CHP) 0.006 mol を取り、重合温度と重合時間を 140℃ 9 時間とする以外は実施例 2 と同様にし、フェニルアリロキシメチルスチレンポリマー 3 を得た。得られたポリマーの H-NMR スペクトルから得られた環化率は 99% であった。また、DSC 分析から求めたガラス転移点 ( $T_g$ ) は 265℃ であり、TG 分析より求めた加熱分解点は 400℃ であった。さらに TDS 分析より本ポリマーの含有水分量は 0.008% であった。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 12700 であった。

#### 【0068】

##### 実施例 5 (アリロキシメチルスチレンモノマーの合成)

臭化アリルを 233 g (1.9 mol)、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルスチレンを 26 g (0.2 mol)、ジクロロメタン 1000 ml、テトラノルマルブチルアンモニウムブロマイド 3.4 g (0.01 mol)、水 290 ml に水酸化ナトリウム 39 g を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を混合し、50℃ で 50 時間加熱還流させ反応させた。反応後、水層と有機層を分離し、水層をエーテル抽出した後、エーテル層と有機層を混合して硫酸マグネシウムで一夜間乾燥した。乾燥剤を濾別後エーテルを留去して残液を 54℃ 0.2 mmHg 減圧蒸留により 24 g の生成物 B を得た。得られた生成物には不純物が認められたため、シクロヘキサン/クロロホルム展開液を用いてカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、アリロキシメチルスチレンモノマーを得た。

## 【0069】

## 実施例 6 (アリロキシメチルスチレンポリマー 1 の合成)

パイレックス (登録商標) ガラス製の重合管に実施例 5 で得たアリロキシメチルスチレンモノマー 100 ml と重合開始剤 2, 2'-アゾビスイソブトロニル (AIBN) 0.006 mol を取り、窒素雰囲気下で封管後あるいは凍結-脱気-溶解の操作を 30 分、40 分、50 分の 3 回行い、真空下で封管後、恒温槽で 60℃ 24 時間静置して重合を行い、重合の停止は重合管を氷で急冷した。その後沈殿剤のメタノールに投入し、白色粉末状のポリマーを得た。沈殿したポリマーをガラスフィルターで濾別し、メタノールを除去し、真空乾燥機で 48 時間以上乾燥してアリロキシメチルスチレンポリマー 1 を得た。得られたポリマーの H-NMR スペクトルで検出されるフェニルプロトンの吸収強度とペンダントオレフィンの吸収強度の比より環化率は 88% であった。また、DSC 分析から求めたガラス転移点 ( $T_g$ ) は 110℃ であり、TG 分析より求めた加熱分解点は 350℃ であった。さらに TDS 分析より本ポリマーの含有水分量は 0.006% であった。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 5500 であった。

## 【0070】

## 実施例 7 (アリロキシメチルスチレンポリマー 2 の合成)

アリロキシメチルスチレンモノマー 100 ml と重合開始剤としてクメンヒドロペルオキシド (CHP) 0.006 mol を取り、重合温度と重合時間を 120℃ 24 時間とする以外は実施例 6 と同様にし、アリロキシメチルスチレンポリマー 2 を得た。得られたポリマーの H-NMR スペクトルから得られた環化率は 96% であった。また、DSC 分析から求めたガラス転移点 ( $T_g$ ) は 100℃ であり、TG 分析より求めた加熱分解点は 370℃ であった。さらに TDS 分析より本ポリマーの含有水分量は 0.006% であった。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 3000 であった。

## 【0071】

## 比較例 1

樹脂を市販の熱可塑性ノルボルネン系樹脂 (日本ゼオン株式会社製「ZEON EX280」) を用い同様な評価をした結果、DSC 分析から求めたガラス転移

点 ( $T_g$ ) は  $135^{\circ}\text{C}$  であり、TG 分析より求めた加熱分解点は  $340^{\circ}\text{C}$  であった。さらに TDS 分析より本ポリマーの含有水分量は  $0.010\%$  であった。

### 【0072】

#### 比較例 2

樹脂を市販の熱可塑性ポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製「パンライト AD5503」）を用い同様な評価をした結果、DSC 分析から求めたガラス転移点 ( $T_g$ ) は  $125^{\circ}\text{C}$  であり、TG 分析より求めた加熱分解点は  $320^{\circ}\text{C}$  であった。さらに TDS 分析より本ポリマーの含有水分量は  $0.15\%$  であった。

### 【0073】

#### [特性の評価]

実施例 2～4、実施例 6 および比較例 1～2 の結果を表 1 に表す。

### 【0074】

#### 【表 1】

アリロキシメチルスチレン系樹脂合成条件および物性

	重合開始剤	重合開始剤量(M)	重合時間(h)	重合温度( $^{\circ}\text{C}$ )	環化率(%)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	加熱分解点( $^{\circ}\text{C}$ )	水分含有量(%)
実施例 2	AIBN	0.06	24	60	90	220	360	0.008
実施例 3	CHP	0.06	24	120	96	250	380	0.008
実施例 4	CHP	0.02	9	140	99	265	400	0.008
実施例 6	AIBN	0.06	24	60	88	110	350	0.006
実施例 7	CHP	0.06	24	120	96	100	370	0.006
比較例 1	—	—	—	—	—	135	340	0.010
比較例 2	—	—	—	—	—	125	320	0.150

### 【0075】

本発明の実施例 2～4 の熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂は比較例 1～2 の市販の熱可塑性樹脂と比較し、材料物性として、ガラス転移点が  $220^{\circ}\text{C}$  以上と非常に高く且つ、加熱分解点も  $360^{\circ}\text{C}$  以上と高い、高耐熱性熱可塑性樹脂となる。従って、従来の熱可塑性射出成形樹脂と比較し、例えば射出成形法の成形条件として、成形樹脂温度  $350^{\circ}\text{C}$  以上や金型温度  $160^{\circ}\text{C}$  以上という高流動性射出条件下での成形も可能となるため、成形品としては残留応力が少なく、表面粗さ・うねり等が極めて小さい成形品を得ることができる。その結果

、高温放置下でも形状安定性に優れ、且つ表面精度に優れた成形品を得ることができる。

#### 【0076】

また本発明の実施例6～7の熱可塑性アリロキシメチルスチレン樹脂は比較例1～2の市販の熱可塑性樹脂と比較し、材料物性として、ガラス転移点は100～110℃と低いものの、加熱分解点は350℃以上と高い、高耐熱性熱可塑性樹脂となる。従って、従来の熱可塑性射出成形樹脂と比較し、例えば射出成形法の成形条件として、成形樹脂温度340℃以上という高流動性射出条件下での成形も可能となるため、成形品としては残留応力が少なく、表面粗さ・うねり等が極めて小さい成形品を得ることができる。その結果、高温放置下でも形状安定性に優れ、且つ表面精度に優れた成形品を得ることができる。

#### 【0077】

さらに、本発明の実施例2～4、実施例6～7の熱可塑性フェニルアリロキシメチルスチレン樹脂並びにアリロキシメチルスチレン樹脂は比較例1～2の市販の熱可塑性樹脂と比較し、吸湿性も極めて低い樹脂であるため、高温放置下でも膨潤による形状変化や吸湿による欠陥発生の少ない成形品を得ることができる。

#### 【0078】

##### 【発明の効果】

本発明のアリロキシメチルスチレン系樹脂によれば、三次元立体化学構造の剛直な構造を有することにより、機械的強度特性と密接に関連する高ガラス転移点（高Tg）及び高流動成形を可能にする高耐熱安定性（熱分解温度が高い）を保持し、さらに吸湿による膨潤や変形変質が少ない低吸湿性を兼ね備えた熱可塑性樹脂を提供することができる。

#### 【0079】

本発明の熱可塑性アリロキシメチルスチレン系樹脂は、高精度で高信頼性な成形品を大量且つ安価に生産することが可能となるのでその工業的な価値が極めて大きい。

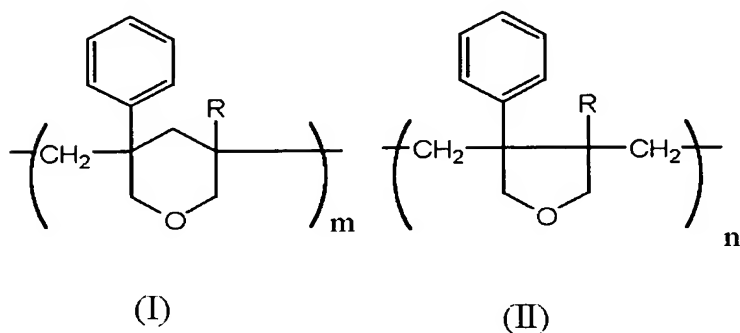
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製品の高性能化や高信頼性等の要求性能に対応可能な、耐熱安定性が高く且つ吸湿性の低い高分子材料を提供すること。

【解決手段】 式(I)および(II)の構造単位を繰り返し単位として含む熱可塑性アリロキシメチルスチレン樹脂であって、  
式中、Rは水素または炭化水素基であり、mおよびnは、0または1以上の整数であり、但し、mとnは同時に0となることはない熱可塑性樹脂。

【式1】



【選択図】 なし



【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【整理番号】 02P01459  
【提出日】 平成15年12月 4日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2002-331197  
【承継人】  
    【識別番号】 503361248  
    【氏名又は名称】 富士電機デバイステクノロジー株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100088339  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 篠部 正治  
    【電話番号】 03-5435-7241  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 権利の承継を証明する書面 1  
    【提出物件の特記事項】 別途郵送の手続補足書で提出します  
    【物件名】 承継人であることを証明する書面 1  
    【提出物件の特記事項】 特願 2 0 0 2 - 2 9 8 0 6 8 の出願人名義変更届（一般承継）に添付した登記簿謄本  
    【包括委任状番号】 0315472

特願 2 0 0 2 - 3 3 1 1 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 3 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 5 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号  
氏 名 富士電機株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号  
氏 名 富士電機ホールディングス株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 3 1 1 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 2 4 1 3 2 9 0 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 1 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	福井県福井市文京 3 丁目 9 番 1 号 福井大学内
氏 名	小平 俊之

特願 2 0 0 2 - 3 3 1 1 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 3 3 6 1 2 4 8 ]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 0 月 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 2 号
氏 名	富士電機デバイステクノロジー株式会社